4/5/3

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001359697

WPI Acc No: 1975-09323W/*197506*

Hair-dyestuff for oxidation-dyeing process - contg.
4-hydroxy-quinolone-2-derivs as coupling components

Patent Assignee: HENKEL & CIE GMBH (HENK) Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week **DE 2334738** A 19750130 197506 B

Priority Applications (No Type Date): DE 2334738 A 19730709

Abstract (Basic): DE 2334738 A

Hair-dyestuff compsn. for the oxidation-dyeing process contains as a coupling component a deriv. of 4-hydroxy-quinolone-2 having the formula (I) (in which R is H or a 1-4C alkyl; R' is H, a 1-4C alkyl; a halogen atom, OH, lower alkoxy gp., beta-hydroxyethyl or a dialkylamino gp. contg. 1-4C alkyls). The dyestuff is applied in the form of a soln., emulsion, cream or gel, wt. 15-40 degrees C. Alkaline reaction is pref. Intensive colouration in various shades is obtained; the exhaustion is very good; fast colours are produced; they may be eliminated by means of a reducing agent. The colour range is from pale blonde to dark brown, and from green to blue and violet.

Title Terms: HAIR; DYE; OXIDATION; DYE; PROCESS; CONTAIN; HYDROXY;

QUINOLONE; DERIVATIVE; COUPLE; COMPONENT

Derwent Class: D21; E23

International Patent Class (Additional): A61K-007/13

File Segment: CPI

+			

® BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Offenlegungsschrift 23 34 738

2

Äktenzeichen:

P 23 34 738.8-43

2

Anmeldetag: Offenlegungstag:

9. 7.73

30. 1.75

Unionspriorität:

39 39 39

Bezeichnung:

Haarfärbemittel

Mnmelder:

Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

20 Erlinder:

Saygin, Ferdi, Dipl.-Chem. Dr., 4006 Erkrath

ORIGINAL INSPECTED

HENKEL & CIE GMBH

Patentabtellung

Z / Ch

4 Düsseldorf, 5.7.1973 Kenkelstraße **2334738**

Patentanmeldung D 4714

"Haarfärbemittel"

Gegenstand der Erfindung sind Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf Basis von 4-Hydroxy-chinolon-2-derivaten als Kupplerkomponente.

Für das Färben von Haaren spielen die sogenannten Oxidationsfarben, die durch oxidative Kupplung einer Entwicklerkomponente mit einer Kupplerkomponente entstehen, wegen ihrer
intensiven Farben und sehr guten Echtheitseigenschaften eine
bevorzugte Rolle. Als Entwicklersubstanzen werden üblicherweise Stickstoffbasen wie p-Phenylendiaminderivate, Diaminopyridine, 4-Amino-pyrazolon-derivate, heterocyclische Hydrazone eingesetzt. Als sogenannte Kupplerkomponenten werden
m-Phenylen-diaminderivate, Phenole, Naphthole, Resorcinderivate
und Pyrazolone genannt.

Gute Oxidationshaarfarbstoffkomponenten müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen:

Sie müssen bei der oxidativen Kupplung mit den jeweiligen Entwickler- beziehungsweise Kupplerkomponenten die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität ausbilden. Sie müssen ferner ein ausreichendes bis sehr gutes Aufziehvermögen auf menschlichem Haar besitzen.

- 2 -

Es b steht daher bei der Suche nach brauchbaren Oxidationshaarfarbstoffen die Aufgabe, geeignete Komponenten aufzufinden, die vorstehende Voraussetzungen in optimaler Weise erfüllen.

Diese Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß man als Kupplerkomponente 4-Hydroxy-chinolon-2-derivate der allgemeinen

in der R Wasserstoff oder einen gerad- oder verzweigtkettigen Alkylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen, R'Wasserstoff, einen gerad- oder verzweigtkettigen Alkylrest mit 1-4 Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe, eine niedere Alkoxygruppe, eine ß-Hydroxyäthylgruppe oder eine Dialkylaminogruppe mit Alkylresten mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, verwendet.

Bei ihrem Einsatz als Kupplungskomponenten liefern die erfindungsgemäßen Verbindungen mit den verschiedenen Entwicklerkomponenten die unterschiedlichsten Farbnuancen und stellen eine wesentliche Bereicherung der oxidativen Haarfärbemöglichkeiten dar.

Als Beispiele für erfindungsgemäß zu verwendende Kuppler-komponenten sind 7-Dimethylamino-4-hydroxy-chinolon-2, 6-Methyl-4-hydroxy-chinolon-2, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-chinolon-2, 6-Methoxy-4-hydroxy-chinolon-2, 8-chlor-4-hydroxy-chinolon-2, 1-Methyl-7-dimethylamino-4-hydroxy-chinolon-2,

409885/1343

1-Methyl-4-hydroxy-chinolon-2, 1-Methyl-8-chlor-4-hydroxy-chinolon-2, 1,6-Dimethyl-4-hydroxy-chinolon-2, 1-Methyl-6-dimethylamino-4-hydroxy-chinolon-2, 6-(2-Hydroxyathyl)-4-hydroxy-chinolon-2, 1-i-Propyl-4-hydroxy-chinolon-2, 1-methyl-7-i-propyl-4-hydroxy-chinolon-2, 1-n-Butyl-8-brom-4-hydroxy-chinolon-2 zu nennen.

Die erfindungsgemäß als Kupplerkomponenten einzusetzenden 4-Hydroxy-chinolon-2-derivate stellen literaturbekannte Verbindungen dar und lassen sich nach Verfahren herstellen, wie sie von Harnisch und Brack in Liebigs Annalen der Chemie 740, 164 ff. (1970), sowie von Lamberton und Price in Australian Journal of Chemistry 6, 173 ff (1953) beschrieben sind.

Als weitere Farbstoffkomponente werden in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln die üblicherweise als Entwicklersubstanzen eingesetzten Verbindungen verwendet. Zu diesen sind primäre aromatische Amine mit einer weiteren in p-Stellung befindlichen funktionellen Gruppe zu zählen, wie z.B. p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, p-Dimethylamino-anilin, p-Aminophenol, p-Diaminoanisol bzw. andere Verbindungen der genannten Art, die weiterhin eine oder mehrere funktionelle Gruppen wie OH-, NH2-, NHR-, NR2-Gruppe, wobei R einen niederen Alkyl- oder Hydroxylalkylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen darstellt, enthalten. Weitere geeignete Entwicklersubstanzen stellen die Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazonderivate und 4-Amino-pyrazolonderivate, wie sie in der österreichischen Patentschrift 277 465 beschrieben sind, dar.

In den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln werden die Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen, bezogen auf die verwendeten Entwicklersubstanzen, eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erweist, so ist es jedoch nicht nachteilig, w nn die Kupplerkomponente in einem gewissen Überschuß oder Unterschuß zum Einsatz gelangt.

409885/1343

Es ist ferner nicht erforderlich, daß die Kupplersubstanz und die Entwicklersubstanz einheitliche Produkte darstellen, vielmehr können sowohl die Kupplersubstanz Gemische der erfindungsgemäßen 4-Hydroxy-chinolen-2-derivate als auch die Entwicklersubstanz Gemische der vorstehend genannten Entwicklerkomponenten darstellen.

Die oxidative Kupplung, d.h. die Entwicklung der Färbung, kann grundsätzlich wie bei anderen Oxidationshaarfarbstoffen auch, durch Luftsauerstoff erfolgen. Zweckmäßigerweise werden jedoch chemische Oxidationsmittel eingesetzt. Als solche kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin und Natriumborat sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxidanlagerungsverbindungen mit Kaliumperoxidisulfat in Betracht.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel werden für den Einsatz in entsprechende kosmetische Zubereitungen wie Cremes, Emulsionen, Gele oder auch einfache Lösungen eingearbeitet und unmittelbar vor der Anwendung auf dem Haar mit einem der genannten Oxidationsmittel versetzt. Die Konzentration derartiger färberischer Zubereitungen an Kuppler-Entwicklerkombination beträgt 0,2 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 - 3 Gewichtsprozent. Zur Herstellung von Cremes, Emulsionen oder Gelen werden die Farbstoffkomponenten mit den für derartige Präparationen üblichen weiteren Bestandteilen gemischt. Als solche zusätzlichen Bestandteile sind z.B. Netzoder Emulgiermittel vom anionischen oder nichtionogenen Typ wie Alkylbenzolsulfonate, Fett-, Alkoholsulfate, Alkylsulfonate, Fettsäurealkanolamide, Anlagerungsprodukte von Athylenoxid an Fettalkohole, Verdickungsmittel wie Methylcellulose, Stärke, höhere Fettalkohole, Paraffinöl, Fettsäuren, ferner Parfümöle und Haarpflegemittel wie Pantothensäure und Cholesterin

zu nennen. Die genannten Zusatzstoffe werden dabei in den für diese Zwecke üblichen Mengen eingesetzt, wie z.B. Netz- und Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 - 30 Gewichtsprozent und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 - 25 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf die gesamte Zubereitung.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel kann, unabhängig davon, ob es sich um eine Lösung, eine Emulsion, eine Creme oder ein Gel handelt, im schwach sauren, neutralen oder insbesondere alkalischen Milieu erfolgen. Die Anwendungstemperaturen bewegen sich dabei im Bereich von 15 bis 40°C. Nach einer Einwirkungsdauer von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel vom zu färbenden Haar durch Spülen entfernt. Hernach wird das Haar mit einem milden Shampoo nachgewaschen und getrocknet.

Die mit den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln erzielbaren Farbtöne zeigen unter Einsatz unterschiedlicher Kuppler- und Entwicklerkomponenten eine außerordentliche Variationsmöglichkeit, die von hellblond bis dunkelbraun und grün über blau bis violett reicht. Die erzielten Färbungen haben gute Licht-, Wasch- und Reibechtheitseigenschaften und lassen sich leicht mit Reduktionsmitteln wieder abziehen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

Beispiele

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel wurden in Form einer Cremeemulsion eingesetzt. Dabei wurden in eine Emulsion aus

- 10 Gew.-Teilen Fettalkoholen der Kettenlänge C12-C18
- 10 Gew.-Teilen Fettalkoholsulfat (Natriumsalz) Kettenlänge C₁₂-C₁₈
- 75 Gew.-Teilen Wasser

jeweils 0,01 Mol der in nachstehender Tabelle aufgeführten Kuppler- und Entwicklersubstanzen eingearbeitet. Danach wurde der pH-Wert der Emulsion mittels Ammoniak auf 9,5 eingestellt und die Emulsion mit Wasser auf 100 Gew.-Teile aufgefüllt. Die oxidative Kupplung wurde mit 1 %iger Wasserstöffperoxidlösung durchgeführt, wobei die Entwicklungszeit 30 Minuten betrug. Die in der Tabelle verzeichneten Färberergebnisse wurden auf zu 80 % ergrautem menschlichem Haar erzielt.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Entwickler	Kuppler	Farbton
1	4-Amino-3-carbon- amido-1-phenyl- pyrazolon-5	7-Dimethylamino- 4-hydroxy-chinolon-2	blaugrau
2	п	1-Methyl-7-dimethyl- amino-4-hydroxy- chinolon-2	dunkel- blau
3	" 409885/1	1-Methyl-4-hydroxy- chinolon-2 343	viol tt- grau

	spiel Entwickl	ler	Kuppler	Farbton
4	4-Amino-3- amido-1-ph pyrazolon-	nenyl-	8-chlor-4-hydroxy- chinolon-2	birken- grau
5	n	All the second s	6-Methyl-4-hydroxy- chinolon-2	rotgrau
6	ti .	·····································	6-Methoxy-4hydroxy- chinolon-2	graubraun
7	, e e e e e e e e e e e e e e e e e e e	TELL TO THE CONTROL OF T	1-Methyl-6-dimethyl- amino-4-hydroxy- chinolon-2	rotbraun
8			1,6-Dimethyl-4-hy- droxy-chinolon-2	grauviolett
9	4-Amino-3-ä carbony1-1- pyrazolon-5	phenyl-	7-Dimethylamino-4- hydroxychinolon-2	grauviolett
10	Ħ		1-Methyl-7-dimethyl- amino-4-hydroxy-chin	grau- olon-2 violett
11	tr		1-Methyl-4-hydroxy- chinolon-2	grau- magenta
12	tt	.i.,	8-Chlor-4-hydroxy- chinolon-2	grau- violett
13	. #		6-Methyl-4-hydroxy- chinolon-2	grau- violett
14	n		1,6-Dimethyl-4-hydro chinolon-2	xy- rot- violett
15	p-Toluylendi	amin	7-Dimethylamino-4- hydroxy - chinolon-2	dunkles graublau
16	11	•	1-Methyl-7-dimethyl- amino-4-hydroxy- chinolon-2	dunkles braungrau
17	n .		1-Methy1-4-hydroxy- chinolon-2	graubraun
18	. "		8-chlor-4-hydroxy- chinolon-2	dunkel- braun
19	n	40988	6-Methyl-4-hydroxy- chinolon-2 5/1343	gelbbraun

Beispie:	l Entwickler	Kuppler	Farbton
20	p-Toluylendiamin	6-Methoxy-4-hydroxy- chinolon-2	kaffee- braun
21	11	1-Methyl-6-dimethyl- amino-4-hydroxy- chinolon-2	dunkel- braun
22	tt (* 17 million 1970) Little Francisco (* 17 million 1970)	1,6-Dimethyl-4-hydroxy-chinolon-2	rot- braun
23	2,5-Diaminoanisol	7-Dimethylamino-4- hydroxy-chinolon-2	dunkel- grau
24		1-Methyl-7-dimethyl- amino-4-hydroxy-chino- lon-2	nickel- grün
25	#.	1-Methyl-4-hydroxy- chinolon-2	dunkel- grau
26	# 1775	8-Chlor-4-hydroxy- chinolon-2	silber- grau
27	tt. The second	6-Methoxy-4-hydroxy- chinolon-2	grau- braun
28	tt e e e e e e e e e e e e e e e e e e	1-Methyl -6-dimethyl- amino-4-hydroxy-chi- nolon-2	grau- grün
29	N,N-Dimethylamino- anilin	7-Dimethylamino-4- hydroxy-chinolon-2	dunkel- grün
3 0	11	1-Methyl-7-dimethyl- amino-4-hydroxy- chinolon-2	dunkel- grün
31	## C	1-Methyl-4-hydroxy- chinolon-2	tannen- grün
32	. π •	8-chlor-4-hydroxy- chinolon-2	grüngrau
33	n	6-Methyl-4-hydroxy- chinolon-2	mattes graugrün
34	n Ty	6-Methoxy-4-hydroxy- chinolon-2	grün- grau

C zur Patentanmeldung D

4714

Beispiel- Nr.	Entwickler	Kuppler	Farbton
35	N, N-Dimethylamino- anilin	1,6-Dimethyl-4- hydroxy-chinolon-2	gelb- braun
3 6	N-Methyl-benz-thia- zolon-2-hydrazon	7-Dimethylamino-4- hydroxy-chinolon-2	hell- blond
37	H Maria San g	1-Methyl-7-dimethyl- amino-4-hydroxy-chine lon-2	blass-
3 8 .	u	1-Methyl-4-hydroxy- chinolon-2	rot- gold
39		8-Chlor-4-hydroxy- chinolon-2	gelb- organge
40	1-Methyl-pyridon- 2-hydrazon	7-Dimethylamino- 4-hydroxy-chinolon-2	braun- grau
41		1-Methyl-7-dimethyl- amino-4-hydroxy- chinolon-2	rotbraun
42	11	1-Methyl-4-hydroxy- chinolon-2	braun- violett
43	rem _{er} and the last of the la	8-Chlor-4-hydroxy- chinolon-2	blau- grau
44	II Salah	1-Methyl-6-dimethyl- amino-4-hydroxy- chinolon-2	gelb- orange

Patentansprüche

1) Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationsfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kupplerkomponente 4-Hydroxy-chinolon-2-derivate der allgemeinen Formel

in der R Wasserstoff oder einen gerad- oder verzweigtkettigen Alkylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen, R' Wasserstoff, einen gerad- oder verzweigtkettigen Alkylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe, eine niedere Alkoxygruppe, eine \(\beta\)-Hydroxyäthylgruppe oder eine Dialkylaminogruppe mit Alkylresten mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, verwendet.



409885/1343

. energia de la composición del composición de la ្រ ស្រ ស្រី ខេ**ងឃុំ** ស្រី <u>ខ</u> and the second section with the second section of the section e de la companya de l